Universidade de São Paulo

Instituto de Física de São Carlos

Departamento de Física e Informática

Espectrômetro de RMN de Campo Remoto

Eduardo Shiguemi Kakuda

USP/IFSC/SBI

8 – 2 – 001256

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em ciências: Física Aplicada.

Orientador: Luiz Alberto Colnago

São Carlos

1998

IFSC-USP

COLEÇÃO E
BIBLIOTECA

Kakuda, Eduardo Shiguemi

Espectrômetro de RMN de campo Remoto/Eduardo
Shiguemi Kakuda, – São Carlos, 1998.

p.71

Tese (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

1.Ressonância Magnética, 2.Campo Remoto.

I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
EDUARDO SHIGUEMI KAKUDA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE OUTUBRO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Luis Alberto Colnago/EMBRAPA

Prof. Dr. Claudio Jose Magon/IFSC-USP

Dr. José Efraim Schneider/IFSC-USP

Agradecimentos:

A CNPq pela bolsa concedida, que foi essencial para a pesquisa.

Ao IFSC-USP pela oportunidade dada às pessoas com fome do saber.

A EMBRAPA – INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA/SÃO CARLOS pela acolhedora recepção e pelo trabalho que realiza.

Ao Prof. Dr Luiz Alberto Colnago, por sua dedicada orientação, pela crença, incentivo e paciência no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Dr. Donoso pela dica e pelas disciplinas ministradas, que foi importante pela minha escolha.

Ao pessoal técnico da EMBRAPA, Jorge e Godoy da mecânica pelo auxílio, Renê, Rodrigo e a todos os funcionários, não menos importante no desenvolvimento de projetos.

Ao técnico de ressonância, José Ferrazini Junior pelo grande auxílio, dedicação e amizade no desenvolvimento do projeto.

A Wladerez da secretaria de Pós-graduação da USP, pela dedicação.

Aos amigos de laboratório, pela convivência e auxílio nos momentos de necessidade.

Aos meus pais Koji Kakuta (*in memoriam*) e Rifume Tateyama Kakuta pelo amor e carinho incondicional.

Aos meus irmãos queridos, principalmente ao Massaki pelo auxílio dado neste trabalho.

Aos todos os amigos que representam o crescimento do meu Universo que não caberia nesta lista.

A Beta e Elsa pela convivência.

Ao Cido, Maurício, Marchioli pela grande amizade dos anos dourados.

A Bel, pelo amor e carinho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO.....i

ABSTRACT.....ii

INTRODUÇÃO.01

CAPÍTULO I – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RMN03

 I.1 – Propriedades Magnéticos do núcleo atômico03

 I.2 – Separação em níveis de energia – Efeito Zeeman04

 I.3 – Experimentos de RMN07

 I.4 – Detecção do sinal de RMN12

 I.5 – Relaxação13

 I.5.1 – Relaxação transversal13

 I.5.1.1 – Ecos de *spin*16

 I.5.1.2 – Medida de T_2 através do eco de *spin*17

 I.5.2 – Relaxação longitudinal18

CAPÍTULO II – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR REMOTA

.....20

 II.1 – Produção Remota de uma região de campo magnético
homogênea.....20

II.2 – Detecção de RMN no campo magnético homogêneo e remoto	24
II.3 – Campo magnético remoto produzido por um ímã do tipo ferradura	29
II.4 – Algumas aplicações práticas e em potencial da RMN remota	30
CAPÍTULO III – OBJETIVOS	32
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	33
IV.1 – Construção, materiais e propriedade dos ímãs	33
IV.2 – Montagem dos protótipos em várias configurações	34
IV.2.1 – Modelo de ferradura em AlNiCo V	34
IV.2.2 – Modelo de campo magnético radial com NdFeB	35
IV.2.3 – Modelo de ferradura com NdFeB de ângulo variado	37
IV.2.4 – Modelo de campo radial com ângulo variável	38
IV.3 – Parte eletrônica	39
IV.4 – Sondas de RMN	42
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
V.1 – Modelo de ferradura.....	45
V.1.1 – Modelo de ferradura de AlNiCo V	45
V.1.2 - Modelo de ferradura com ângulo variável de NdFeB	51
V.2 – Modelo de campo radial	57
V.2.1 – Modelo de campo radial com NdFeB	57

SUMÁRIO

V.2.2 – Modelo com flanges60

V.2.3 – Modelo com flanges e expansão62

V.3 – Modelo de campo radial com ângulo variável65

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS69

REFERÊNCIAS70

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Autovalores da energia de um núcleo05

Figura 02 – Precessão do núcleo06

Figura 03 – Magnetização resultante07

Figura 04 – Evolução temporal da magnetização11

Figura 05 – Retorno da magnetização14

Figura 06 – Relaxação transversal e sinal de RMN.....15

Figura 07 – Formação de eco de *spin*16

Figura 08 – Formação e evolução do eco de *spin*17

Figura 09 (a) – Linha de campo magnético21

 (b) Região Homogênea.....21

Figura 10 – Gráfico da intensidade do campo magnético tridimensional22

Figura 11 – Variação da razão H_r/H_023

Figura 12 – (a) Variação da largura do campo Homogêneo23

 (b) Variação do pico H_r23

Figura 13 – Variação do pico do campo magnético24

Figura 14 – Confiuração dos ímãs para produção de um campo radial.....25

Figura 15 – Intensidade do campo DC e RF.....25

Figura 16 – Amostras em argola de *pyrex*26

Figura 17 – (a) Produção do pulso de 90° pelo campo R.F.27

 (b) Indução de uma voltagem na bobina de R.F.27

Figura 18 – FID do sinal de RMN do próton de *Tygon*28

Figura 19 – *Spin* – eco obtido do *Glycerol*28

Figura 20 – Configuração em forma de ferradura29

Figura 21 –Uso de RMN Remota para detecção.....30

Figura 22 –RMN Remota para geração de imagens31

Figura 23 – Uso de RMN para análises químicas “on line”31

Figura 24 – Foto da montagem do modelo ferradura35

Figura 25 – Modelo de produção de campo radial36

Figura 26 – Foto do modelo tipo ferradura com angulação37

LISTA DE FIGURAS

Figura 27 – Foto do modelo de campo radial com angulação	38
Figura 28 – Diagrama de blocos	40
Figura 29 – Foto do modulo com equipamentos eletrônicos	41
Figura 30 – Tela de entrada do <i>Software</i>	42
Figura 31 – Circuito paralelo-série	43
Figura 32 – Sistema de coordenadas	46
Figura 33 – Intensidade do campo magnético em 3D	48
Figura 34 – Mapa topográfico da intensidade do campo	49
Figura 35 – Intensidade do campo máximo	49
Figura 36 – Decaimento da intensidade do campo máximo	50
Figura 37 – Intensidade do campo magnético com angulação	52
Figura 38 – Variação da intensidade do campo magnético	54
Figura 39 – Variação da intensidade máxima para diferentes aberturas	55
Figura 40 – Variação da intensidade do campo magnético com angulação	56
Figura 41 – Configuração para produção de campo radial sem flange	57
Figura 42 – Variação do campo magnético radial com o afastamento	58
Figura 43 – Sinal RMN do óleo de soja	59
Figura 44 – Modelo para produção de campo radial com flange	60
Figura 45 – Variação da intensidade do campo magnético com a posição	60
Figura 46 – Foto do modelo de campo radial	61
Figura 47 – Tela do osciloscópio com o sinal RMN	62
Figura 48 – Configuração de campo radial com flanges e expansores	62
Figura 49 – Variação da intensidade do campo magnético com a separação ...	63
Figura 50 – Sinal de RMN de um grão de soja	64
Figura 51 – Variação do sinal de RMN do grão de soja	65
Figura 52 – Variação da intensidade do campo magnético radial com r	66
Figura 53 – Decaimento da intensidade do campo com a separação	67
Figura 54 – Comparação da posição dos máximos	68

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos materiais magnéticos34

Tabela 2 – Equipamentos e componentes usados39

RESUMO

Nos espectrômetros de RMN convencionais as amostras são colocadas dentro do *gap* do ímã, onde encontra-se a região de campo magnético mais intenso e homogêneo. Nessa configuração o tamanho do ímã aumenta de acordo com o tamanho da amostra, dificultando a aplicação da RMN para amostras muito volumosas. Uma configuração em que o ímã não precisa aumentar com o volume da amostra tem sido a geração de campo magnético remoto, onde a região ótima de análise, de campo mais intenso e homogêneo, fica fora do *gap* do ímã. Neste trabalho avaliou-se os métodos de geração de campo magnético remoto por ímã permanente na forma de *ferradura* e de *campo oposto*, para aplicação em RMN. Os ímãs na forma de ferradura foram construídos com cilindros de AlNiCo V, com 100mm de comprimento e 130mm de diâmetro, e NdFeB. O ímã de campo oposto foi construído com cilindros de NdFeB com 25mm de espessura e 100mm de diâmetro. Utilizando os ímãs na forma de *ferradura*, não foi possível observar sinal de RMN pois há um enorme gradiente de campo que restringe a área útil de análise. Com o ímã de *campos opostos* foi possível observar o sinal de RMN externamente ao *gap* do ímã com um campo da ordem de 1,75KGauss. Mesmo com esse ímã a homogeneidade não é muito alta, mas é suficiente para avaliações quantitativas de teores de óleo e umidade em sementes, bem como a cinética de absorção de água pelas sementes. Analisou-se também o comportamento dos modelos angulados para estes dois tipos, mas não se obteve resultados satisfatórios.

ABSTRACT

In a conventional NMR spectrometer the samples are placed inside of the magnet where is situated the most intense and homogeneous area. In this configuration the size of the magnet increases with the volume of the sample, hindering the applications of NMR to very large samples. A way to eliminate this problem is to use magnets that generate a remote magnetic field, where the intense and homogeneous area is outside it. In this work we evaluated two types of magnets for remote NMR. One is a U shaped magnet and the other is a magnet with opposite field. The U shaped magnets were built with two AlNiCo V cylinders, seizing 100 mm in length and 130 mm in diameter or two NdFeB cylinders, seizing 25 mm in length and 100 mm in diameter. The magnet with opposite field was build with two cylinders NdFeB. With the U shaped magnet it was not possible to observe the NMR signal due to an enormous magnetic field gradient that restricts the useful area of analysis. Using the magnet with opposite field, it was possible to observe NMR signal outside the magnet, with a field of the order of 1,75 KGauss. With this magnet the homogeneity was not very high but it was enough to perform qualitative and quantitative evaluation of oil and humidity in seeds and the kinetics of water absorption by them. The performance of the angled models was analyzed for the two types, but the results obtained were not satisfactory.

INTRODUÇÃO

O fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), observado pela primeira vez em 1946, tem importantes aplicações em física, química, biologia, medicina, agricultura, ciência dos materiais, entre outras áreas.

Na grande maioria das aplicações da RMN, a amostra é colocada no interior do ímã, onde a região é mais homogênea e de campo mais intenso. Nesse caso, são o tamanho e a forma da amostra que determinam o tamanho do “*gap*” ou “*bore*”, e conseqüentemente o tamanho do ímã.

Para o caso de análise de produtos químicos, em que se usa amostra em tubos com 5mm de diâmetro, o “*gap*” ou “*bore*” tem apenas alguns centímetros. No caso dos tomógrafos de RMN para corpo inteiro, no qual a amostra pode ser até um ser humano, o “*bore*” chega até 1m de diâmetro.

Com essa tecnologia, é praticamente impossível analisar amostras de grande porte, como reatores químicos, grandes animais, como bovinos e eqüinos, árvores, entre muitos outros objetos.

Soluções na qual o tamanho do ímã não-necessariamente aumente com o tamanho da amostra, tem sido raramente estudada^[1,6,10,12,13]. Os estudos de alguns pesquisadores^[1,6,10,12,13] envolvem a produção de campo magnético remoto, na qual a região homogênea e de alto campo fica fora do *gap* dos ímãs.

Duas soluções têm sido propostas para a produção de campo remoto: a) versão na forma de ferradura (Rollwitz *et al.*, 1980 ; DE Los Santos, 1994) e b) uso de campos opostos (Burnett & Jackson, 1980; Cooper & Jackson, 1980), que gera um campo magnético radial aos cilindros dos pólos dos eletroímãs.

Desses dois modos, o de campos opostos foi bem mais estudado do ponto de vista teórico e foi demonstrada a aplicação para RMN pulsado para análises quantitativas. A versão na forma de ferradura foi sugerida por alguns autores^[12,13], mas não foram apresentadas aplicações práticas para RMN.

Como o ímã de campos opostos foi testado com eletroímã de alto peso (centenas de quilos) e não foram encontrados trabalhos com resultados do uso do ímã na forma de ferradura para RMN, foi objetivo desta dissertação: (1) construir e testar o uso do ímã na forma de ferradura para detecção remota de RMN e (2) construir e testar ímã de campos opostos com ligas de terras raras, como NdFeB, visando à produção de campo remoto para RMN e com apenas alguns quilogramas de peso.

O texto está dividido em cinco capítulos: o primeiro apresenta os princípios básicos da RMN; o segundo apresenta a produção de campos magnéticos opostos para RMN; o terceiro é o objetivo específico do trabalho; o quarto detalha os materiais e métodos e o quinto insere os resultados, discussões e as conclusões do trabalho.

Capítulo I

PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

O princípio básico da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é a interação da matéria com a radiação eletromagnética em que a energia absorvida ou emitida tenha condição de frequência de Bohr $\Delta E / \hbar = \nu$, onde ΔE é a diferença entre os estados de energia inicial e final, $\hbar$ a constante de Planck e ν a frequência da radiação. São os núcleos atômicos da amostra com momento magnético que interferem no fenômeno. ΔE respeita os estados magnéticos nucleares com energia diferentes num campo magnético externo, e os valores de ΔE das transições são pequenos e em torno dos valores de radiofrequência.

I.1 - Propriedades magnéticas do núcleo atômico

Como num pião que gira em torno de si mesmo, apresenta um momento angular $\vec{L}$ e a intensidade da gravidade o faz precessionar, em núcleos atômicos há o que é denominado momento angular intrínseco $\vec{I}$ (*spin*) e um momento magnético associado $\vec{\mu}$, quantidade vetorial que expressa a intensidade e direção do campo magnético produzido pelo próprio núcleo. A RMN é um fenômeno que se dá em níveis atômico e molecular, com os momentos magnéticos e angulares paralelos governados pela expressão $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ (Slichter, 1989), onde γ é o fator giromagnético, que difere a cada

elemento e para cada um dos isótopos de um mesmo elemento. O momento angular $\vec{j}$ é quanticamente definido como $\vec{j} = \hbar \vec{I}$, onde $\vec{I}$ é um operador adimensional denominado momento angular ou *spin*, cujos valores podem assumir apenas números inteiros ou semi-inteiros (0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 ...). No entanto, os núcleos com número atômico (Z) e o número de massa (A) pares sempre apresentam momento angular de *spin* ($\vec{I}$) nulo como $^{12}\text{C}_6$ e $^{16}\text{O}_8$, isótopos mais abundantes do carbono e oxigênio, e por isso não são mensuráveis em RMN. Núcleos com número atômico (Z) ímpar e de massa (A) par possuem momento angular de *spin* inteiro, como $^{14}\text{N}_7$ e $^2\text{H}_1$. Núcleos de A ímpar possuem momento angular de *spin* $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P e ^{195}Pt), $I = 3/2$ (^{11}B , ^{23}Na e ^{35}Cl) e $I = 5/2$ (^{17}O e ^{27}Al).

I.2 - Separação em níveis de energia - Efeito Zeeman

Em 1896 Zeeman observou que a aplicação de um campo magnético externo provocava um desdobramento das linhas espectrais atômicas. Na condição de um núcleo isolado imerso num campo magnético, a energia de interação do momento magnético μ com um campo magnético B (Halliday & Resnick, Eq.33-12) é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{equação 1})$$

Se esse campo magnético $\vec{B}$ com magnitude B_0 estiver alinhado com o eixo cartesiano z, tem-se a Hamiltoniana (equação 2) para esse fenômeno:

$$H = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (\text{equação 2})$$

Tem-se então, os possíveis autovalores dessa Hamiltoniana:

$$E = -m\gamma \hbar B_0 = -m\hbar \omega_0 \quad (\text{equação 3})$$

onde $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ e $\omega_0 = \gamma B_0$ denominada *Freqüência de Larmor*.

Os desdobramentos nos níveis de energia são denominados *Efeito Zeeman*. Um exemplo do efeito Zeeman para $spin\ I = 1/2$, onde se pode observar que a diferença de energia entre os dois níveis é dada por $\Delta E = \hbar \gamma B_0 = \hbar \omega_0$, porque a energia magnética associada ao estado de $spin\ \alpha$ é diferente daquela do estado β , como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Autovalores da energia de um núcleo com momento magnético μ em um campo magnético B .

Portanto, a única componente estacionária do momento angular do núcleo atômico determinada quanticamente é a componente L_z , que assume diferentes valores dependentes de m . Como as componentes transversais do momento angular L_x e L_y são dinâmicas, podem ser determinadas em função do tempo a partir do valor esperado do momento angular total $\vec{L}$ (equação 4), bem como do momento magnético do núcleo atômico (equação 5).

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{L}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H,\vec{L}]\rangle = \vec{L} \times (\gamma \vec{B}_0) = \vec{L} \times \vec{\omega}_0 \quad (\text{equação 4})$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{i}{\hbar}[\langle H, \vec{\mu} \rangle] = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{B}_0) = \vec{\mu} \times \vec{\omega}_0 \quad (\text{equação 5})$$

Essas expressões indicam que há um movimento de precessão em torno do eixo z quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, como previsto pelo eletromagnetismo clássico (Figura 2).

Figura 2 – Precessão do núcleo com momento magnético μ em torno de um campo magnético B .

No entanto, em uma amostra real têm-se da ordem de 10^{23} núcleos atômicos precessionando na presença de um campo B_0 (Figura 3). A população nos níveis de energia $m = 1/2$ (N^-) e $m = -1/2$ (N^+) é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$P_m \approx \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0 m}{kT}\right) \quad (\text{equação 6})$$

Onde P_m é a população de nível m , e nas condições acima, *spin* 1/2 e $m = \pm 1/2$, tem-se:

$$\frac{N^+}{N^-} \approx \frac{\left[\exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right)\right]}{\left[\exp\left(\frac{-\gamma \hbar B_0}{2kT}\right)\right]} = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right) \quad (\text{equação 7})$$

Para o hidrogênio (H^1) em um campo magnético externo de 1 Tesla e temperatura ambiente, há uma diferença de população entre os níveis da ordem de uma parte por milhão^[18].

Pela Figura 3 pode-se também observar que a magnetização transversal é nula, $M_{xy} = 0$, devido à magnetização aleatória dos *spins* no eixo z. A magnetização ($\vec{M}_0$) resultante é observada por RMN, devido ao pequeno excesso de *spins* no estado de menor energia. $\vec{M}_0$ É também denominada magnetização de equilíbrio.

Figura 3 – Magnetização resultante ao longo do campo magnético B. (a) momento μ_i , (b) magnetização resultante M_0 .

I.3 - Experimentos de RMN

O primeiro experimento de RMN foi feito em onda contínua (CW) por Bloch, Purcell e seus colegas, no final da década de 40. O experimento pulsado foi introduzido por Hahn em 1950. Lowe & Norberg (1957) demonstraram que a frequência do espectro RMN está relacionada com o FID (*Free Induction Decay*), pela transformada de Fourier. Cooley & Tukey fizeram o algoritmo da transformada de Fourier Rápida (FFT).

Num experimento de RMN é aplicado um intenso pulso de RF, para deslocar a magnetização do estado de equilíbrio. Do ponto de vista da teoria de perturbação dependente do tempo, devemos aplicar uma perturbação $H_1(t)$ ao sistema de *spins* que satisfaça a Regra de Ouro de Fermi, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia m e n ($m \neq n$):

$$P_{m \rightarrow n} \propto \gamma^2 B_1^2 (\langle \psi_m | \hat{a}_x | \psi_n \rangle)^2 \quad (\text{equação 8})$$

ou simplesmente, pela Regra de Ouro de Fermi:

$$P_{mn} \propto |\langle m | H_p(t) | n \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (\text{equação 9})$$

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, a perturbação deve obedecer a duas condições: a primeira, que deve ser aplicado um segundo campo magnético, perpendicular ao campo magnético estático, garantindo que o elemento da matriz do operador $H_p(t)$ seja diferente de zero, ou seja, a Hamiltoniana dependente do tempo deve conter as componentes transversais do operador momento de spin, I_x e I_y , que podem ser reescritas em termos de operadores *levantamento* e *abaixamento*, I_+ e I_- , levando-se em conta a regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ para estas transições. A segunda, é que sua atuação forneça ao sistema uma energia igual a $E = \hbar \gamma B_0$ ou que este segundo campo magnético oscile no plano transversal com uma frequência igual à de Larmor, $\omega = \gamma B_0$. Nota-se, ainda, que quanto maior a relação de μ e B_1 maior a probabilidade de transição. A Hamiltoniana de interação dependente do tempo produzida por este segundo campo magnético pode ser dada por:

$$H_p = -\gamma \hbar B_1 (I_x \sin \omega t \hat{x} - I_y \cos \omega t \hat{y}) \quad (\text{equação 10})$$

Numa amostra macroscópica, sujeita a um campo magnético externo B_0 , a evolução temporal do valor esperado para cada núcleo atômico $\langle \vec{\mu}(t) \rangle$, pode-se inferir

para toda a amostra e a evolução temporal do valor esperado da magnetização total $\langle \vec{M}(t) \rangle$, pode ser escrito pela equação do movimento:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{M} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{M}] \rangle = \vec{M} \times (\gamma \vec{B}) \quad (\text{equação 11})$$

onde $\vec{B}$ é o campo magnético resultante da aplicação simultânea dos campos magnéticos estático e de RF.

Introduzindo um sistema girante de coordenadas, pode-se entender melhor o efeito do campo de RF sobre a magnetização do sistema de *spins*, onde o eixo z' do sistema girante com frequência Ω coincide com o eixo z do sistema de laboratório, tendo-se, então, o campo efetivo, que pode ser descrito como:

$$B_{ef} = B_0 - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (\text{equação 12})$$

Substituindo na equação anterior, tem-se:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \left(\vec{B} - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) \quad (\text{equação 13})$$

sendo essa a nova equação de precessão num sistema de coordenadas girantes.

Por conveniência, escolhe-se nesse sistema de coordenadas girantes uma frequência de rotação igual à de Larmor, que nos fornecerá uma magnetização $\vec{M}$ que não sofre a ação do campo magnético efetivo, visto que este se anula com a condição particular, permanecendo estacionário neste referencial (girante).

Com a magnetização no sistema girante de coordenadas sujeita à ação simultânea dos campos magnéticos estático e de RF, supondo-se que o campo de RF (B_1) esteja girando com a frequência de Larmor e alinhado ao longo da direção do eixo x' do sistema girante, tem-se um campo efetivo visto pela magnetização como:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{z} + B_1 \hat{x}' \quad (\text{equação 14})$$

Escolhendo $\Omega = \gamma B_0$, frequência de Larmor, o campo efetivo visto pela magnetização será composto apenas pelo campo de RF, que se encontra estático no sistema girante de coordenadas. Portanto, a magnetização, nesse referencial, apresentará um movimento de precessão dado pela expressão:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times (B_1 \hat{x}') \quad (\text{equação 15})$$

Essa equação corresponde à precessão simples da magnetização $\vec{M}$ com frequência $\omega_1 = \gamma B_1$ em torno apenas do campo de RF, como visto na Figura 4:

Figura 4 - Evolução temporal da magnetização sob ação de um campo magnético externo e de um campo de RF, no sistema de laboratório (coluna à esquerda) e no sistema girante de coordenadas (coluna à direita), para pulsos de 15° , 90° e 180° (Pykett, 1982).

Já foi visto anteriormente que para retirar o sistema de *spins* do estado de equilíbrio deve-se aplicar o campo de RF, fato que envolve, quanticamente, alterar a população dos níveis de energia ou, classicamente, alterar a orientação da magnetização durante um curto intervalo de tempo, que se denomina pulso de RF. Num sistema de coordenadas girantes, ao aplicar um pulso de RF com duração T_p , a magnetização precessionará em torno de B_1 através de um ângulo $\beta = \gamma B_1 T_p$, onde o ângulo β mais utilizado é $\pi/2$ ou π , levando a magnetização para o eixo y' ou invertendo a sua orientação original, respectivamente, como na Figura 4.

Tipicamente, o campo de RF tem intensidade da ordem de 1 Gauss. Então, a duração de um pulso de RF será, normalmente, da ordem de unidades a dezenas de microssegundos, dependendo do núcleo atômico. Além disso, a bobina utilizada para excitar a amostra gerando o campo B_1 e aplicando os pulsos β na magnetização, é a mesma utilizada para captar o sinal de RMN, resultando que quanto mais intenso for o campo de RF que a bobina consegue gerar para uma dada potência, tanto mais sensível ela será para captar o pequeno sinal proveniente da amostra, pelo princípio de reciprocidade.

I.4 – Detecção do sinal de RMN

Em um espectrômetro de RMN utiliza-se uma bobina (*probe*) tanto para excitar os núcleos quanto para detecção do sinal de RMN. Aplicando-se um pulso de 90° ou $\pi/2$, a magnetização precessionará no plano xy , na frequência de Larmor (ω_0). Na presença da magnetização $\vec{M}$, que pode ser considerada como um microímã, ocorrerá uma variação de fluxo de campo magnético no interior da bobina de RF e, segundo a Lei de Indução Eletromagnética de Faraday, surgirá uma força eletromotriz nos terminais:

$$V(t) = A \cos(\omega_0 t) \quad (\text{equação 16})$$

O sinal induzido pelo processo livre precessão dos *spins* é geralmente denominado FID (*Free Induction Decay*). Sabe-se que qualquer pulso de RF que produza magnetização transversal induzirá um sinal FID. Como o pulso de RF de $\pi/2$ produz a maior magnetização transversal possível, produzirá, então, o FID mais intenso. Como essa magnetização é, também, muito pequena devido à baixa diferença de população entre os níveis de energia Zeeman, o sinal FID é muito pequeno, tornando o experimento de RMN intrinsecamente de baixa sensibilidade.

O sinal do FID (amplitude por tempo) pode ser convertido em espectro de RMN (amplitude por frequência) com a transformada de Fourier (TF).

I.5 - RELAXAÇÃO

Quando se aplica um pulso de RF, seja de $\pi/2$, perturba-se o sistema de *spins*, inicialmente no estado de equilíbrio com o campo estático. Nesse caso, tem-se uma magnetização no estado de não-equilíbrio, em que a componente longitudinal z é nula, $M_z = 0$ (ver a Figura 6) e a componente transversal é igual à magnetização de equilíbrio (M_0). Para o sistema de *spin* retornar ao equilíbrio ocorrem dois processos distintos e simultâneos: o de relaxação transversal, que destrói a magnetização transversal, e o de relaxação longitudinal, que retorna a magnetização ao estado de equilíbrio.

I.5.1 - Relaxação transversal

Em uma amostra sabe-se que não existe somente uma frequência de Larmor para *spins* de mesma espécie, devido à variação de campo magnético ao longo da amostra, decorrente dos campos locais flutuantes, campos magnéticos produzidos pelos próprios

momentos magnéticos dos núcleos atômicos, ou pelo fato de que o campo estático não esteja homogêneo. Desse modo, tem-se a variação das frequências de Larmor, devido à variação do campo magnético numa direção, nesse caso em z, ao longo da amostra, e a magnetização transversal produzida após o pulso de RF será constituída por várias magnetizações $\vec{m}_i$, com precessões de diferentes frequências de Larmor no plano transversal.

Figura 5 - Retorno da magnetização ao equilíbrio com B_0 e indução do sinal de RMN.

O sinal de RMN, FID, corresponde à variação de fluxo de campo magnético produzido pela magnetização total $\vec{M}$, composta pelos diferentes grupos de *spins* com frequências de precessão diferentes $\vec{m}_i$, deverá tender a zero, exponencialmente, com o tempo de meia vida denominado Tempo de Relaxação Transversal ou T_2 . Tipicamente, em líquidos, esse decaimento do sinal FID é da forma exponencial dada por:

$$M_y(t) = M_{xy} \cos \omega_0 t \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (\text{equação 17})$$

Conseqüentemente, essas várias frequências de Larmor resultam no alargamento de linha, como mostra a Figura 6. No entanto, a intensidade e a variabilidade desses campos adicionais ao longo da direção z dependerão de dois fatores: um associado ao estado físico da amostra ou da mobilidade que os núcleos magnéticos apresentam no interior da amostra. No estado líquido, os *spins* apresentam mobilidade suficiente para terem seus campos magnéticos promediados a zero durante o experimento de RMN, fazendo com que T_2 seja bem longo e a linha espectral bem estreita. Para os líquidos viscosos, apresentam T_2 bem curtos. O segundo fator está associado à homogeneidade do campo magnético estático, que depende tanto da qualidade do magneto utilizado quanto da habilidade do operador do espectrômetro durante o procedimento de homogeneização.

Figura 6 - (a) relaxação transversal e sinal de RMN sob o efeito da relaxação transversal; (b) o FID e (c) a sua transformada de Fourier.

Uma amostra dentro de um campo magnético sentirá uma diferença de campo δB devido à falta de homogeneidade ideal. Portanto, terá uma dispersão na frequência de Larmor $\delta\omega = \gamma\delta B$ sobre o domínio da amostra. Para distinguir esse efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2 , o tempo de decaimento $(\gamma\delta B)^{-1}$ é chamado freqüentemente, de T_2^* . Em líquidos, $T_2^* < T_2$. O *shimming* (processo de homogeneização do campo magnético) nos magnetos, reduz δB , logo, aumenta T_2^* .

I.5.1.1 – Ecos de *Spin*

Hahn, na década de 50, desenvolveu um método conhecido como eco de *spin* para eliminar o efeito de T_2^* sobre a intensidade do sinal de RMN. A seqüência de pulsos consiste de um pulso de $\pi/2$ seguido de um tempo de espera τ e um pulso de π . A seguir, é apresentada a evolução temporal do sinal.

Figura 7 - Formação de eco de *spin* em $t = 2\tau$, com o FID em $t = 0$, após o pulso de $\pi/2$, e o segundo pulso de π em $t = \tau$.

I.5.1.2 – Medida de T_2 através do eco de *spin*

A Figura 8 mostra uma representação vetorial da ação da técnica de eco *spin* sobre o sinal de RMN. A magnetização, inicialmente em sua condição de equilíbrio ao longo do eixo z (1), desloca-se em 90° após o pulso de $\pi/2$, e a magnetização estará no plano x-y na direção y (2). Algum tempo depois, o sinal terá uma distribuição de freqüências de precessão no plano xy, devido à ausência de homogeneidade do campo aplicado sobre a amostra (3), e como consequência tem-se uma perda de coerência do estado inicial (4). Após o pulso π em $t = \tau$, os *spins* dos núcleos individuais são invertidos em 180° em torno do eixo x, corrigindo a defasagem (5). Então, tem-se um refasamento (6) e a $t = 2\tau$ (7) tem-se o sinal recomposto, resultando em um eco de *spin* cuja intensidade é independente da não-homogeneidade do campo magnético.

Figura 8 - Formação e evolução do eco de *spin*.

1.5.2 - Relaxação longitudinal

Após o pulso de RF, a magnetização tende a voltar ao seu estado de equilíbrio exponencialmente. Esse processo de relaxação longitudinal de um núcleo atômico está associado à recuperação da distribuição de população de Boltzmann de equilíbrio e ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada de rede. Por isso a relaxação longitudinal também é denominada relaxação *spin-rede*. A probabilidade de transição espontânea é quase nula nesses sistemas, e a rede produz campos magnéticos locais flutuantes, transversais ao campo externo aplicado, o que, segundo a regra de Ouro de Fermi, produzirá transições entre níveis de energia dos núcleos atômicos, dependendo da frequência de flutuação do campo local e da sua intensidade. A frequência de flutuação do campo local dependerá novamente da mobilidade dos *spins* e do estado físico da amostra. Para que a probabilidade de transição seja máxima, a frequência de flutuação do campo local deve ser da ordem da frequência de Larmor. Sendo maior ou menor, a probabilidade diminuirá. A intensidade do campo local no núcleo dependerá da fonte de campo magnético e da sua geometria.

Quando um pulso de $\pi/2$ é aplicado sobre o sistema de *spins*, a magnetização z se anula, o que equivale a igualar a população dos dois níveis de energia Zeeman. Logo após a excitação dos *spins*, inicia-se o processo de relaxação longitudinal, que recuperará a diferença de população entre os níveis de energia, e conseqüentemente a magnetização de equilíbrio M_0 (Figura 6).

A evolução temporal da magnetização $M_z(t)$ até atingir seu estado de equilíbrio é da forma exponencial dada por:

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-\frac{t}{T_1})) \quad (\text{equação 18})$$

onde o parâmetro T_1 é denominado tempo de relaxação longitudinal. Deve-se observar que o tempo necessário para que a magnetização retorne a 99% do seu valor de equilíbrio é da ordem de $5T_1$. Quando $t = T_1$, a magnetização deve ter atingido apenas 63% de seu valor de equilíbrio. Para o caso de líquidos de baixa viscosidade, o tempo de relaxação transversal é tão longo que antes da magnetização se espalhar no plano transversal, ela já retomou à direção z . Nesse caso em particular, $T_1 = T_2$. Então, a escolha adequada de amostras líquidas para a realização do processo de homogeneização é de fundamental importância, já que o processo de relaxação longitudinal pode introduzir um alargamento na linha espectral.

CAPÍTULO II

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR REMOTA

II.1 - Produção Remota de uma região de campo magnético homogênea

No intuito de estudar um espectrômetro com campo remoto, Cook (1978) e, Cooper e Jackson (1980) independentemente descobriram uma maneira de produzir um campo magnético remoto das fontes magnéticas baseado em campos opostos. Estes últimos autores desenvolveram dois modelos simples baseados no princípio de que se duas fontes iguais de campos magnético arranjadas axialmente para que se oponham, produzirão um campo radial onde haverá uma região homogênea em torno do plano perpendicular entre as fontes magnéticas B_r . Os componentes radiais deste campo passam por um máximo e, próximo deste máximo o campo será homogêneo em um determinado espaço predeterminado pelo arranjo das fontes magnéticas usado na detecção de sinal RMN.

O primeiro modelo teórico^[6] se baseia em campos de “*loops*” de correntes elétricas opostas, isto é, par de aros de raio a dispostos coplanarmente como na Figura (9(a)) como fontes de campo magnético, com correntes elétricas passando por eles em sentidos contrários com espaçamento entre aros de $2h$. O modelo matemático para este sistema é desenvolvido a seguir (eq. 19).

Figura 9 - (a) Linha do campo magnético produzido por *loops* de correntes opostos^[6], (b)

Região homogênea do campo magnético produzidos por solenóides.

O componente radial B_r do campo magnético num ponto (r, z) é dado por^[6]:

$$H_R = \frac{I}{2\pi} \left\{ \frac{h+z}{r[(a+r)^2 + (h+z)^2]^{\frac{1}{2}}} \left[-K(k_+^2) + \frac{a^2 + r^2 + (h+z)^2}{(a-r)^2 + (h+z)^2} E(k_+^2) \right] + \right. \\ \left. + \frac{h-z}{r[(a+r)^2 + (h-z)^2]^{\frac{1}{2}}} \left[-K(k_-^2) + \frac{a^2 + r^2 + (h-z)^2}{(a-r)^2 + (h-z)^2} E(k_-^2) \right] \right\} \quad (\text{eq. 19})$$

onde I é a corrente elétrica (A) e B_r é o campo magnético (A/m), e os argumentos $k_{\pm}^2 = 4ar/[(a+r)^2 + (h\pm z)^2]$ das integrais completas elípticas K e E .

O segundo modelo teórico, se baseia em campos magnéticos opostos produzidos por dois solenóides semi-infinitos (Figura 9(b)). O problema é resolvido^[6] com métodos matemáticos aplicados a dois discos uniformemente carregados, onde o parâmetro densidade de carga elétrica está vinculado com os parâmetros do sistema magnético real através de $\sigma = ni$, sendo n número de voltas por metro e I a corrente no solenóide. Se considerarmos discos na posição $z = h$ e $z = -h$, temos potencial na forma:

$$\varphi(0, z) = (\sigma/2) \{ [a^2 + (z+h)^2]^{1/2} - (z-h) + [a^2 + (z-h)^2]^{1/2} - (z-h) \}.$$

Portanto, o potencial em qualquer ponto é dado pela expressão:

$$\phi(r, z) = \frac{1}{\pi} \int_{\sigma}^{\pi} V(z + ir \cos \theta) d\theta,$$

onde $V(x) = \phi(0, x)$ e $i = \sqrt{-1}$. Então, o campo será dado por:

$$H_r = \frac{\partial \phi}{\partial r} = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \int_0^{\pi} V' i \cos \theta d\theta =$$

$$\frac{\sigma}{4\pi} \int_0^{\pi} \left\{ \frac{(z + h + ir \cos \theta) i \cos \theta}{[a^2 + (z + h + ir \cos \theta)^2]^{\frac{1}{2}}} + \frac{(z - h + i \cos \theta) i \cos \theta}{[a^2 + (z - h + i \cos \theta)^2]^{\frac{1}{2}}} \right\} d\theta \quad (\text{equação 20})$$

ainda pode-se rescrever esta expressão em termos de Polinômios de Legendre para $r > a$.

A Figura 10 mostra um gráfico tridimensional do comportamento do campo radial H_r em função das razões h/a e r/a .

Figura 10 - Gráfico^[6] da intensidade do campo magnético tridimensional de H_r x (h/a) e H_r x (r/a) para o modelo de campo radial.

Este gráfico é similar para ambos os casos (solenóides e aros), mas para o campo produzido por solenóides a intensidade do campo decai com r^{-1} , enquanto para os aros

decai com r^2 . O pico da intensidade máxima do ímã com o aumento da razão (h/a) . Isso pode ser melhor analisado na Figura 11. A região homogênea do campo magnético, a região útil, (ΔH_r) fica nas vizinhanças do valor máximo $(H_r)_{MAX}$, com largura (Δr) . Os autores^[6] que esta largura da região homogênea (Δr) (Figura 12.a) e a posição do pico do campo magnético máximo $(H_r)_{MAX}$ aumentam linearmente com separação das fontes magnéticas (Figura 12.b).

Figura 11 - ^[6]Variação da razão H_r/H_0 para o modelo de solenóide de raio a em função da razão da posição radial r , onde $H_0 = nI/2$.

Figura 12 (a) - ^[6]Variação da largura do campo homogêneo no plano médio para $\Delta H_r/H_r = 100$ ppm.

Figura 12 (b) - ^[6]Variação do pico H_r pela separação das fontes do campo magnético ("loops" ou solenóides)

Para solenóides finitos, os cálculos teóricos foram feitos^[6] por soluções de combinação linear de duas séries de discos carregados com cargas opostas como se fosse para os terminais dos dois solenóides, como exemplo, foram calculados variações dos picos de campo com diferentes comprimentos dos ímãs, como mostra a Figura 13. Verificou-se que o campo aproxima rapidamente dos resultados dos ímãs semi-infinitos.

Figura 13 - Variação do pico do campo magnético para o comprimento finito dos ímãs em função do comprimento (para ímãs de 5,0 cm de raio e $h/a = 3$ (razão entre a separação dos ímãs pelo raio do ímãs)).

II.2 - Detecção de RMN no campo magnético homogêneo e remoto

Após a produção do sistema para geração de campo DC fora do “gap”, Jackson *et al.* (1980), avaliaram o uso de bobina colocada entre os ímãs para detecção remota do sinal de RMN (Figura 14).

Figura 14 - Configuração dos ímãs para a produção de um campo radial homogênea na região toroidal e detecção do sinal de RMN.

O gráfico da Figura 15 mostra a variação do campo de radiofrequência (B_r) versus r , distância radial a partir do centro da estrutura e sua relação com a região de maior homogeneidade do ímã.

Figura 15 - ^[8]Na parte superior (●), Intensidade do campo DC mostra a região homogênea e na parte inferior (▲), Intensidade do campo magnético de RF versus distância da bobina.

Na Figura 16 está o diagrama do experimento de detecção remota usando uma bobina de 7,5 cm de raio e uma argola de *pyrex* com *glycerol* de 14cm de raio.

Figura 16 - Amostra em argola de *pyrex* preenchido com *glycerol* foi montado no plano médio entre as faces do ímãs com 14 cm de raio.

A produção de um pulso de RF de 90° na região homogênea é mostrada na Figura (17a) onde a magnetização (M_0) inicialmente está alinhada ao longo da direção radial e é rotacionada sempre que for aplicado um pulso de RF. A Figura (17b) mostra a precessão

da magnetização em torno do campo radial após o pulso de 90° . A sonda acoplada possibilita a detecção do FID que decai com um tempo característico T_2^* .

Figura 17(a) - [8]Produção do pulso de 90° pelo campo RF na região toroidal do campo magnético homogêneo;

Figura 17(b) - [8]Indução da voltagem na bobina de RF gerada pela precessão da magnetização nuclear após o pulso de 90° .

Na Figura 18 está um FID e na Figura 19 um eco, obtido com o espectrômetro para detecção de sinal RMN, demonstrando sua potencialidade.

Figura 18 - FID do sinal de RMN do próton de *tygon* com *glycerol* de 14 cm.

Figura 19 - *Spin*-eco obtido do *glycerol* de um toróide de *pyrex* com 1,0 cm de diâmetro interno.

II.3 - Campo magnético remoto produzido por um ímãs do tipo ferradura

Em 1.984, William L. Rollwitz e George A. Matzkanin^[12] propuseram um modelo de um ímãs para RMN na forma de ferradura. A configuração proposta para ímã e bobina detectora (bobina plana) está na Figura 20.

Figura 20 - Configuração dos ímãs em forma de ferradura com sensor de RMN onde o volume sensível está localizado fora do ímãs e da configuração da bobina de RF.

O volume da região sensível depende da separação das peças polares do ímãs, isto é, o diâmetro da região sensível fica em torno da metade da separação das peças polares. A espessura da região sensível pode variar de 1/16 a 1/2 polegada e pode ser controlada através do controle da inomogeneidade dos ímãs e a posição desta região pode variar de 1/2 a 4 polegadas da fonte.

Em 1994, Los Santos também fez algumas considerações a respeito desta configuração, das amostras, magnetos, gerador de RF, sondas, circuitos receptores e transmissores, etc..., no entanto sem apresentar resultados do ímãs para RMN.

II.4 - Algumas aplicações práticas e em potencial da RMN remota

Alguns exemplos de aplicações da RMN remota foram propostos por Jackson *et al.* (1980). Essas aplicações envolvem o uso do aparelho para a detecção de petróleo durante a perfuração de poços (Figura 21).

Figura 21 - Uso da RMN remota para detecção de petróleo ou água.

Um outro exemplo pode ser por um método de imagens de RMN, na qual o paciente não precisa entrar no “gap” do ímã, como mostra a Figura 22.

Figura 22 - RMN Remota para geração de imagens médicas.

Outro exemplo, é a análise química “On line” como mostra a Figura 26, que pode se encontrar aplicabilidade em muitas outras situações onde é impossível ou inconveniente introduzir uma amostra no ímã, ou dentro de uma bobina convencional de RMN.

Figura 23 - Uso de RMN para análise química “on line”.

III - OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi estudar a viabilidade de construção de um espectrômetro de RMN de detecção remota.

Os objetivos específicos foram:

- 1 - Construir e testar ímãs de AlNiCo V e NdFeB na forma de ferradura;
- 2 – Construir e testar ímã de NdFeB com campos opostos;
- 3 – Avaliar o espectrômetro de detecção remota para aplicações em análise de óleo e água em tecidos vegetais.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 - CONSTRUÇÃO, MATERIAIS E PROPRIEDADES DOS IMÃS

Para a confecção dos imãs foram usadas as ligas de AlNiCo V e NdFeB.

Os cilindros de AlNiCo V foram fundidos na Empresa Eriez, São Paulo, S.P.^[19]. As peças foram magnetizadas até a saturação com pulso de corrente, aplicada com bobina de cobre.

As peças de NdFeB foram adquiridas da Gil equipamentos, Ribeirão Preto, S.P.^[20] já magnetizadas.

A fabricação de imãs permanentes vem se desenvolvendo para minimizar a sua dimensão e ao mesmo tempo aumentar seu performance magnético. O uso de imãs de Terras Raras e Cobalto, produzidas por meio de metalurgia em pó (sinterização) como os de SmCo₅ (Samário-Cobalto), vem sendo produzidos desde 1970. A partir de 1983, o NdFeB (Neodímio-Ferro-Boro) foi desenvolvido. Esses imãs de Terras raras estão sendo usados em substituição aos imãs convencionais como o AlNiCo e Ferrite devido ao valor muito superior de forças coercivas. Estes materiais combinam alta coercitividade (H_c) com maior produto de energia ($BH_{\text{máx}}$). Tais parâmetros indicam alta performance de imãs permanentes.

Os passos da fabricação dos imãs de Terras raras são dados primeiramente pela preparação das ligas, fundindo os elementos ou extraídos dos óxidos pelo processo de co-redução e, é moído, pressionado com alinhamento magnético, tratado termicamente a mais de 1.000°C por mais de uma hora e, magnetizado.

Estudos presentes verificam que o material baseado em NdFeB é distintamente superior aos materiais baseados em SmCo e AlNiCo, além do mais, o custo de

fabricação também é significamente menor do que SmCo (H.Zijlstra). No entanto, em altas temperaturas (120°C) é desfavorável devido a sua temperatura de Curie, 310°C para 720°C do SmCo e 800°C do AlNiCo.

As propriedades primárias podem ser observadas no quadro abaixo através da comparação com os materiais magnéticos conhecidos:

Tabela 1 - Características dos materiais magnéticos para fabricação de imãs.

	FERRITE	ALNICO	SAMÁRIO	NdFeB
BH _{Máx} (Kg Oe)	4,4	10	27	36
Br (Kg)	4,3	12,8	10,5	12,5
HC (KOe)	3,75	1,6	10	11,5
DENSIDADE	5g/cm ³	7,3g/cm ³	8,4g/cm ³	7,4g/cm ³
REV.COEF.TE	0,189	0,02	0,04	0,126
MP.de B (%/°c)				

IV.2 - Montagem dos protótipos em várias configurações

Nesta parte, descreveremos os modelos desenvolvidos para criar campos remotos e os materiais utilizados.

IV.2.1 - Modelo de ferradura com AlNiCo V

O primeiro modelo testado foi feito com configuração de ferradura com dois cilindros de imãs de AlNiCo V. A montagem desta configuração foi feita com imãs

cilíndricos de AlNiCo V de 100mm de altura e 130mm de diâmetro sobre uma base de placa de aço com 268mm de largura, 338mm de comprimento e 15mm de espessura para permitir um fluxo magnético entre os dois ímãs. Os ímãs foram colocados a uma distância de 58mm e discos metálicos semicônicos (flanges), com base de 130mm, topo de 60mm de diâmetro e 20mm de altura foram colocados no topo dos ímãs para melhorar a homogeneidade do campo (Figura 24).

Figura 24 - Foto da montagem do modelo Ferradura de AlNiCo V.

IV.2.2 - Modelo de campo magnético radial com NdFeB

Neste modelo, usaram-se 2 ímãs cilíndricos de NdFeB de 100mm de diâmetro e 30mm de comprimento. Os ímãs com pólos iguais foram colocados dentro de um cilindro de alumínio com diâmetro interno de 102mm e externo de 114mm e uma altura de 178mm (Figura 25). Na maior parte da montagem utilizaram-se peças de alumínio ou latão para evitar a condução de fluxo magnético ou interferência no campo magnético.

Na base do cilindro, colocou-se internamente uma tampa de alumínio de 101mm de diâmetro e 10mm para fixar o ímã inferior preso com parafusos. Na parte superior, fixa-se internamente uma tampa, também de alumínio, com um furo de $\frac{1}{2}$ polegadas e uma porca de $\frac{1}{2}$ polegadas centrada e presa na tampa onde passa um parafuso de latão fixo num disco de aço de mesmo diâmetro do ímã que fixa o ímã por contato magnético funcionando como um êmbolo. Ao girar o parafuso, pode-se alterar a distância entre os ímãs que tem o mesmo sinal, neste caso, N e N ou S e S, para que os campos se oponham. Na lateral do tubo, abri-se dois orifícios de 60mm X 90mm e outro de 64mm X 60mm a 45mm da base para colocar a sonda e fazer uma varredura do campo magnético no plano médio das faces polares.

Figura 25 - Modelo de produção de campo radial com ímãs de NdFeB com pólos iguais.

IV.2.3 - Modelo de ferradura com NdFeB de ângulo variado

Neste modelo visou-se melhorar a intensidade e a homogeneidade do campo magnético.

Similar ao modelo fixo da ferradura a montagem foi feita sobre uma base articulada no topo das duas chapas de aço com 196mm de comprimento para cada chapa, 144mm de largura e 12mm de espessura com abertura de 90° a 180°, unida por um pino de 1/4 de polegadas, que compõe a base. No centro de cada chapas foram feitas fendas longitudinais para controlar o distanciamento das duas peças magnéticas de NdFeB, acondicionadas dentro de tampas de PVC de 100mm de diâmetro e 53mm de altura. Usou-se chapa de aço para permitir fluxo magnético entre as duas peças magnéticas. Na lateral das duas chapas, colocou-se um semicírculo de alumínio de 155mm de diâmetro, com escala em graus e uma fenda para controle do ângulo de abertura (Figura 26).

Figura 26 - Foto do modelo tipo ferradura de campo remoto com angulação entre as faces dos ímãs.

IV.2.4 - Modelo de campo radial com ângulo variável

Para a construção de um imã de campo radial com ângulo variável, montou-se um dispositivo feito com uma base de alumínio de 150mm X 115mm X 9mm, onde foram colocados dois suportes perpendiculares de 225mm X 51mm X 13mm à uma distância de 120mm entre eles, fixos com parafusos de latão. Também abriu-se uma fenda longitudinalmente de 115mm por onde desliza vertical e coplanarmente à base, uma placa de alumínio de 119mm X 116mm. Os ímãs foram protegidos com peça de PVC 100 de 105mm de diâmetro. Também colocou-se 2 parafusos perpendiculares ao eixo para controlar o ângulo do imã (figura 27). Na base, também colocou-se um imã com proteção de PVC, sem a flange, fixo a um eixo metálico de $\frac{1}{4}$ de polegadas preso em uma das escalas entre os suportes laterais e através de 2 parafusos na base de alumínio, como feito na placa anterior, controlou-se o ângulo de abertura entre ambos. No topo e sobre a fenda das peças laterais, colocou-se outros parafusos que regulam a distância entre os centros dos ímãs.

Figura 27 - Foto da montagem do modelo de campo radial com angulação e separação entre as faces dos ímãs de NdFeB variáveis.

IV.3 – Parte Eletrônica

Na construção do espectrômetro RMN de campo remoto, adaptou-se parte dos equipamentos e circuitos eletrônicos já utilizados em outro equipamento (Colnago *et al*, 1996). Os principais equipamentos usados estão na tabela 2.

Tabela 2 – Equipamentos e componentes usados

EQUIPAMENTO/MODELO	FABRICANTE
Sintetizador PTS500	Programmed test Souces inc
Gerador de Sinais Sintetizados de RF	Giga-Tronics
Amplificador de Potência M3205	American Microwave Technology
NMR Kit II	Tecmag
Osciloscópio Digital 54520A	Hewlett Packard
Mixers, power splits	Minicircuits Laboratory
Pré-amplificadores de RF	Minicircuits Laboratory
Pré–amplificador de baixo ruído	Miteq
Gaussímetro MG4D	Walker Scientific

Para o sistema de aquisição de dados e programação de pulso usou-se a placa de interface e *software* desenvolvido na Embrapa (Colnago *et al*, 1996).

O diagrama de blocos do espectrômetro está na Figura 28.

Figura 28 - Diagrama de blocos da parte eletrônica do espectrômetro de campo

remoto.

A sequência de pulso gerado pela placa interface do computador modula o sinal de RF do sintetizador no NMR Kit II. Após a modulação, o sinal é amplificado (bloco 3) e vai a um filtro passa baixo onde são suprimidas os harmônicos superiores. O sinal é depois é enviado a um *power split* (PSC2-1), bloco 5, e ao *probe* para excitar a amostra.

Após enviar o pulso de RF à amostra, a bobina detecta o sinal de decaimento livre induzido (FID), ou o eco que são os sinais de RMN usados neste trabalho. Como o sinal é extremamente fraco, ele é enviado a dois pré-amplificadores de RF. O primeiro (Miteq) apresenta como característica 30dB de ganho e figura de ruído de 1,5 dB, o segundo 28dB de ganho e figura de ruído de 4,5 dB (bloco 6).

Após passar pelos pré-amplificadores o sinal de RMN é enviado ao NMR Kit II (bloco 2), esse sinal é mixado com a frequência de referência gerada pelo sintetizador (bloco 1). A resultante desse sinal é enviada ao osciloscópio digital e a placa de interface para digitalização e processamento.

Na figura abaixo (29), tem-se a parte eletrônica do espectrômetro de campo remoto.

Figura 29 - Foto do módulo com equipamentos eletrônicos utilizados na obtenção de sinal RMN.

Devido a baixa homogeneidade de campo, os sinais de RMN analisados foram os ecos. Para isso usou-se experimento de eco de *spin* com pulso π e $\pi/2$ de 10 e 5 segundos e tempo de separação de 3,2 milissegundos.

Abaixo tem-se um exemplo da tela do *software* utilizado.

Figura 30 - [3]Tela de entrada do *Software* na versão para *Windows*, com as janelas de exibição do sinal de RMN no domínio do tempo e frequência, quadro de *status*, barra de *icons* e menus.

IV.4 - Sondas de RMN

Para excitar os núcleos atômicos de uma amostra é necessário aplicar um campo de RF, perpendicular à sua orientação de equilíbrio. Para isso aplica-se uma corrente alternada de frequência igual à frequência de Larmor. Esta corrente deve percorrer a bobina gerando um campo de RF de intensidade suficientemente grande de modo que consiga retirar a magnetização de sua posição de equilíbrio. Normalmente, a potência necessária é de algumas dezenas de Watts, o que torna as condições de casamento de impedância muito importantes, pois uma elevada onda estacionária poderá danificar os equipamentos. Portanto a sonda deve apresentar uma

impedância em torno de 50Ω , para que a potência não seja refletida. Quanto mais alto é o valor do campo de RF, mais sensível será a bobina para detectar as variações de fluxo magnético, gerado pelos momentos magnéticos nucleares, pelo princípio de reciprocidade. O circuito de RF está ilustrado abaixo:

Figura 31 - Circuito paralelo-série básico da sonda simples.

A sonda fica na região sensível no plano médio e fora do espaço entre os ímãs. Este sensor consiste de um capacitor de sintonia C_s , e de um capacitor de casamento de impedância C_c , responsáveis pela sintonia do circuito e do ajuste da impedância respectivamente e uma bobina detectora.

Conhecendo-se a indutância (L), o fator de qualidade (Q) da bobina, a impedância de entrada (R_0) que deverá ser obtida e a frequência de circuito (ω), a qual deve ser igual à frequência de ressonância dos núcleos, podemos determinar os valores das capacitâncias a serem utilizadas pelas seguintes expressões:

$$C_c = [(Q\omega L - R_0)R_0\omega^2]^{1/2} \quad (\text{equação 21})$$

$$C_s = (QR_0\omega C_s - 1)/(QR_0\omega^3 C_s L) \quad (\text{equação 22})$$

Os valores de Q e L são determinados experimentalmente via um medidor de fator de qualidade e ω é dado pela equação de Larmor.

O *probe* foi construído em caixa de alumínio. A bobina foi construída com fio de cobre esmaltado na forma de bobina de superfície e solenóide para experimentos com ímãs na forma de ferradura. Essas bobinas foram colocadas na posição central e no plano acima da superfície do ímã para que o campo RF na posição das amostras fosse perpendicular ao campo estático. A bobina e solenóide e de Helmholtz para os experimentos com ímãs de campos opostos, foram colocados no plano médio do “gap” entre ímãs e fora do cilindro de alumínio onde o campo magnético radial é homogêneo.

A sintonia foi ajustada com gerador de varredura Wavetec e o ajuste fino com sintetizador ou medindo diretamente o sinal refletido na saída do amplificador de potência.

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho avaliou-se o uso de ímãs permanentes na forma de ferradura e campos opostos para a produção de um campo radial e remoto com intensidade de campo e homogeneidade suficiente para detecção de sinal RMN. Outro objetivo do trabalho foi que o ímã fosse de baixo peso (<50Kg) para que pudesse ser usado tanto em laboratórios como nos campos.

O ímã na forma de ferradura tem sido discutida na literatura^[12] mas não se encontrou aplicações práticas com detecção do sinal de RMN. O ímã de campos opostos foi mais estudado^[1,6,10,13], com exemplo de aplicações em RMN. O problema para aplicações em campo é que o eletroímã usado pesa centenas de quilos, não podendo ser facilmente transportado.

V.1 – MODELO FERRADURA

V.1.1 - Modelo de ferradura de AlNiCo V

O primeiro ímã testado foi de AlNiCo V na forma de ferradura.

Após a sua montagem, fez-se uma varredura do campo magnético com o gaussímetro, com uma ponta de prova aproximadamente de 15cm com um “Hall” axial e transversal, em vários planos paralelos sobre os ímãs. O campo foi analisado a 0,3, 1, 2, 3 e 4 cm acima da superfície das flanges (z). O sistema de coordenadas está mostrado na Figura 32. Em cada plano o campo foi varrido de 0,5 em 0,5 cm até uma distância de ± 13 cm do centro geométrico da montagem na direção longitudinal (x) e ± 5 cm na transversal (y). Na Figura 33 estão os gráficos (3D) da variação do campo magnético para os planos

(z) de 0,3; 1,0; 3,0 e 4,0cm. Na Figura 34, estão os gráfico em 2D, da variação do campo magnético em 1,0 e 4,0cm. Um gráfico da variação da intensidade de campo no sentido longitudinal (x) e $y = 0$ está na Figura 35.

Figura 32 - Sistema de coordenadas para varredura da intensidade do campo magnético do modelo de ferradura.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 33 - Intensidade do campo magnético para vários planos a partir das faces dos ímãs, na Figura (a) à 0,3cm, (b) à 1,0 cm, (c) à 3,0cm e (d) à 4,0cm.

(a)

(b)

Figura 34 - Mapa topográfico da intensidade do campo magnético em Gauss no plano $z = 1,0$ (a) e $4,0\text{cm}$ (b). Observa-se que, ainda com escalas diferentes, a variação da intensidade do campo é bastante notável.

Figura 35 - Intensidade do campo máximo em $y=0$ para $z = 0.3$; 1.0 ; 2.0 ; 3.0 e 4.0 cm da superfície dos ímãs. A linha pontilhada indica a variação da intensidade do campo numa largura $\Delta x = 2,5\text{cm}$.

Nestas figuras pode-se ver que o campo máximo em $z = 0,3\text{cm}$ ficou em torno de 675 Gauss e decai quase linearmente (Figura 36) para 300 Gauss a 4,0 cm. O que pode observar nas Figuras 33, 34 e 35 é que o campo se torna mais homogêneo com o aumento de z . Para valores de $z = 0,3\text{cm}$ pode-se ver o efeito de distorção causada pelas bordas das peças polares.

Na Figura 36 está um gráfico da variação da intensidade de campo para $x = 0$ e $y = 0$ para os diferentes valores de z .

Figura 36 - Decaimento da intensidade do campo máximo com a elevação do plano z a partir da superfície dos ímãs para o modelo de ferradura de AlNiCo V.

Com essas análises passou-se as tentativas de se obter o sinal de RMN para $z = 3,0$ e $4,0\text{cm}$ ou seja de 300 a 380Gauss. Isso equivale à uma frequência de 1,3 e 1,65 MHz para ^1H . Os testes foram sempre realizados com a técnica de eco de *spin* (Figura 7) para eliminar o problema da inomogeneidade de campo. Foram usados como amostra

óleo vegetal que tem T_1 curto e permite reciclar rapidamente a seqüência de pulso. Foi usado tanto *probe* com bobina solenóide ($\pm 5\text{mm}$ diâmetro interno e 10mm de comprimento) e de superfície ($\pm 20\text{mm}$ de diâmetro) para a detecção de sinal em amostras de 5 e 10mm de diâmetro. Foram acumulados 512 espectros em vários experimentos e não foi observado o sinal do eco.

Há pelo menos três hipóteses que podem ser usadas separadas ou em conjunto para a explicação da não observação do sinal de RMN:

- 1 - Que a não homogeneidade do ímã é muito grande pois há um rápido decaimento do campo na direção z ;
- 2 - Que o sinal neste campo ($300\sim 400\text{Gauss}$) é muito fraco, pois a sensibilidade é proporcional a $^{13}\text{S/N} \propto \gamma I(l+1)(QVT_2/\beta T_1)^{1/2} \omega_0^{7/4}$.
- 3 - Que o espectrômetro é pouco sensível para essa freqüência (principalmente devido ao NMR Kit II^[15]).

Para melhorar a performance, foi construído ímã na forma de ferradura com NdFeB e testou-se essa configuração com ângulo variável. A redução dos ângulos entre as peças polares foi usada para melhorar a homogeneidade. Esse ímã por ser mais intenso^[16,17,21] pode elevar a freqüência de RMN que torna o sinal mais intenso e numa freqüência de maior sensibilidade do receptor.

V.1.2 - Modelo de ferradura com ângulo variável de NdFeB

Neste método, mapeou-se também o campo magnético em vários ângulos de abertura e com distâncias entre ímãs variadas. Como exemplo, para uma abertura de 160° obteve-se os gráficos das Figuras 37 e 38.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 37 - Intensidade do campo magnético com angulação de 160° entre os planos das superfícies dos ímãs, numa distância de 130mm entre os centros dos ímãs, que forma a base, para diversos planos (z) acima desse plano. (a) = 1,5cm, (b) = 2,0cm, (c) = 3,0cm e (d) = 4,0cm.

Nestas figuras nota-se uma intensidade maior de campo quando comparado ao de AlNiCo V em condições semelhantes, variação de 300G para 700G a $z = 4,0\text{cm}$. Isso aumenta a frequência de ressonância da ordem de 1MHz melhorando a sensibilidade para obter-se o sinal RMN. Nestas figuras nota-se que melhorou-se também a homogeneidade nas direções x , y . Na direção z , no entanto não houve melhora. Na Figura 37 também nota-se distorções no campo próximo as peças polares (37a).

Figura 38 - Variação da intensidade do campo magnético na posição longitudinal para diferentes planos, para o modelo na forma de ferradura (NdFeB) com 160° entre as faces.

A variação do campo para 140°, 150°, 160° e 180° estão na Figura 39, onde observa-se o decaimento quase linear para todos os ângulos.

Figura 39 - Variação da intensidade máxima do campo magnético para diferentes aberturas.

A Figura 40 mostra a variação da intensidade máxima do campo magnético à 3,0cm do plano que passa nos centros dos ímãs para diversas angulações. Esta figura mostra o decaimento da intensidade máxima do campo com o fechamento do ângulo entre as faces dos ímãs. Embora a intensidade máxima do campo magnético varie pouco, em torno de 100Gauss a cada 10° de abertura, com a abertura da angulação entre as faces dos ímãs para um mesmo plano, perde-se o volume útil da região homogênea, devido ao fechamento da angulação.

Figura 40 - Variação da Intensidade máxima do campo magnético com a angulação de 140° a 180° a 3,0cm acima do plano do ímã.

Para as análises do sinal de RMN utiliza-se bobinas solenóides de RF e bobinas planas numa abertura de 180° a $z = 4,0\text{cm}$ da superfície dos ímãs na região mediana, região homogênea, com uma intensidade de campo em torno de 700G, proporcionando uma frequência de ressonância em torno de 3MHz. Com estas configurações não foi possível observar sinal de RMN, bem como em outras aberturas. A explicação mais provável para isso é a grande variação do campo magnético no eixo z , como pode ser observado nas Figuras 38, 39 e 40 que demonstra que há um decaimento rápido quase linear do campo nesta direção.

V.2 – MODELO DE CAMPO RADIAL

Este modelo foi testado em três etapas. Na primeira usou-se apenas peças de NdFeB. Na Segunda versão, adicionou-se flanges de aço nas peças de NdFeB. Na terceira, acrescentou-se um cilindro de aço com o mesmo diâmetro do ímã de 25mm de comprimento para aumentarmos o percurso das linhas de campo e deslocar o pico do campo magnético mais para fora da linha lateral dos ímãs.

V.2.1 - Modelo de campo radial com NdFeB

O primeiro ímã de campo radial foi construído usando-se apenas os cilindros de NdFeB como mostra a Figura 41.

Figura 41 - Configuração para produção de campo radial sem flange.

A análise do campo gerado desse ímã para várias separações dos cilindros de NdFeB (h) está na Figura 42.

Figura 42 - Variação do campo magnético radial com o afastamento dos ímãs sem o flange. Com linha pontilhada temos a variação do campo com h.

Nesta figura observa-se que o pico do campo está a 5,3cm do centro do ímã. Nota-se também que o campo decai e fica mais homogêneo com a separação dos ímãs. Para ver o ganho de homogeneidade basta comparar a variação do campo à $\pm 0,5$ cm do pico. h = 2,5cm o campo varia aproximadamente 200Gauss enquanto que com h = 9,0cm a variação é de aproximadamente 10Gauss. Como as peças de NdFeB tem 5,0cm de raio, e a estrutura de alumínio que envolve os ímãs tem 5mm de espessura, a região homogênea não está completamente externa à montagem do ímã.

Com esse ímã e, utilizando-se, como “probe” uma bobina solenóide de RF de ± 5 mm de diâmetro interno com 10mm de comprimento, foi possível observar o sinal de RMN de uma amostra de óleo em um tubo de 5mm de diâmetro.

Um espectro típico obtido com óleo de soja, com uma frequência de 7395KHz para um campo em torno de 1,7KGauss numa separação de $h = 3,0\text{cm}$ entre os ímãs, está na Figura 43.

Figura 43 - Sinal RMN do óleo de soja, com 16 médias. Os dois sinais invertidos são os pulsos de π e $\pi/2$. O sinal de RMN é positivo entre 5 e 10ms indicado pela seta.

Neste teste, o sinal teve-se uma razão de sinal/ruído de aproximadamente de 8:1, com 16 promediações.

Para colocar a região útil do campo mais externamente foram realizadas alterações na configuração que foram:

- 1 – Colocação de flanges de aço nas faces dos ímãs e,
- 2 – Colocação de uma expansão de aço na extremidade externa dos ímãs.

V.2.2 – Modelo com flanges

Na segunda versão (Figura 44), colocou-se flanges nas faces dos ímãs e os dados do campo magnético estão na Figura 45.

Figura 44 - Modelo para produção de campo radial com flange.

Figura 45 - Variação da intensidade do campo magnético com a posição radial e separação (h) dos ímãs com o flange.

Com o acréscimo do flange houve uma redução de intensidade de campo, mas o campo foi deslocado um pouco mais para fora, como previsto por Cooper & Jackson (1980). As linhas pontilhadas no eixo x da Figura 45 mostram a variação da intensidade do campo magnético num intervalo de 1,0cm da posição radial (Δr). Essas linhas indicam que a homogeneidade do campo (ΔB) varia de 200Gauss para $h = 1$ para 50Gauss para $h = 4$.

Com esse modelo, testou-se a viabilidade desta montagem, medindo sinais RMN para uma pequena planta (Figura 46) com $h = 2,0\text{cm}$. O sinal de RMN é devido a água presente na planta.

Figura 46 - Foto do modelo de campo radial para obter o sinal RMN de uma planta de jardim.

Na Figura 47 está o sinal obtido com 128 promediações, utilizando-se como “probe” uma bobina solenóide de RF com mesmas dimensões anterior, colocado na região externa da montagem na posição vertical ao longo do tubo de alumínio (parte externa). A razão sinal/ruído é de 6/1.

Figura 47 - Tela do osciloscópio com o sinal RMN (eco) marcado pela linha tracejada e seta.

V.2.3 – Modelo com flanges e expansão

Segundo ^[6]Cooper & Jackson, o aumento longitudinal dos ímãs desloca o máximo do campo para fora do espaço entre ímãs. Assim colocou-se cilindros de aço de 100mm de diâmetro e 25mm de altura nos pólos opostos dos ímãs para aumentar a distância e deslocar o pico máximo ainda mais para fora do ímã (Figura 48).

Figura 48 - Configuração de campo radial com flanges e expansores de 2,5cm.

A partir dessa montagem, fez-se uma varredura do campo magnético no plano médio entre as faces dos ímãs e obtiveram-se as intensidades de campo magnético com a distância radial (Figura 49).

Figura 49 - Variação da intensidade do campo magnético com a separação dos ímãs com expansão de 2,5cm e com flange de aço. A linha pontilhada mostra a inhomogeneidade com a variação de h.

Nesta figura observa-se que o campo máximo deslocou até 6,0cm do centro das peças de NdFeB que é mais de 1,0cm fora da estrutura do ímã. Mostra também a variação aproximada da inhomogeneidade de campo $\Delta B = 200\text{G}$ e 100G para $h = 1,0\text{cm}$ e $h = 3,0\text{cm}$ respectivamente.

Esse modelo satisfaz o objetivo inicialmente proposto da tese que é a geração de campo externo para uso em RMN e de baixo peso ($\sim 10\text{Kg}$). Esse ímã então foi usado para análise de óleo em sementes e na determinação de umidade em plantas.

Analisou-se também a hidratação de um grão de soja de 5 em 5 minutos num total de 8 medidas (Figuras 50 e 51).

Um espectro típico da semente de soja com 32 promediações e tempo de repetição de 2 segundos está na Figura 51. A frequência de ressonância foi de 6,840 MHz.

Figura 50 – Sinal de RMN de um grão de soja (indicado pela seta) com ímã de campo radial. Os dois sinais invertidos são dos pulsos de π e $\pi/2$.

Após as medidas nos vários intervalos de hidratação do grão de soja calculou-se a intensidade máxima do sinal e obteve-se gráfico da Figura 51.

Figura 51 – Gráfico da variação do sinal de RMN do grão de soja com o tempo de hidratação.

Esses resultados obtidos corroboram com a literatura e refletem o comportamento da hidratação do grão de soja que tem um comportamento sigmoide (Colnago *et al*, 1996).

V.3 - Modelo de campo radial com ângulo variável

Avaliou-se ainda o uso da configuração radial angulada para melhorar a homogeneidade do campo magnético. O gráfico para as várias separações e abertura de 15° está na Figura 52.

Figura 52 - Variação da intensidade do campo magnético radial com o distanciamento (r) do centro axial e com a separação (h) sem o flange e inclinado em 15° entre os planos da superfície dos ímãs.

Notou-se uma pequena melhora na homogeneidade do campo magnético. Para 1,0cm há uma variação $\Delta B \approx 200\text{G}$ a 10G para h = 2,5cm a 9,0cm respectivamente. Nesse ímã verifica-se que o máximo do campo alinha nas bordas laterais dos ímãs, isto é, a região sensível desloca-se para interior do ímã.

Ainda nesse modelo, analisou-se o comportamento das linhas de campo para vários ângulos e planos (Figura 53).

Figura 53 - Decaimento da intensidade do campo magnético com a separação dos ímãs para angulações de 10, 15, 20° e 40°, para o modelo radial angulada.

Na Figura 54 está uma comparação do ímã radial com flange e o de campo radial com ângulo de 15°. Nesta figura pode-se ver que o ímã angulado tem melhor homogeneidade. No entanto isso não refletiu em melhora significativa do sinal de RMN.

Figura 54 - Comparação da posição dos máximos em torno de 5,5 cm do centro axial para o modelo de campo radial com flange e em torno de 4,5 cm para o modelo angulado, para ímãs com raio de 5,0 cm.

Como nesse ímã o campo máximo ficou dentro da estrutura do ímã e o ganho de homogeneidade por RMN não foi significativo, seu uso foi considerado inadequado para os propósitos desse trabalho.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O ímã na forma de ferradura com AlNiCo V apresentou uma intensidade de campo com um decaimento quase linear com um aumento na altura do plano, cerca de 100G por centímetro de elevação, uma variação que impossibilitou a observação do sinal de RMN.

O sinal de RMN também não foi observado com ímã de NdFeB na configuração de ferradura pelo mesmo motivo, mas com uma variação em torno de 250G por centímetro de elevação.

Para o modelo radial, observou-se o sinal de RMN para todos os modelos fixos, melhorado a cada etapa, com o acréscimo de flanges e expansores de aço.

Sendo assim, o aparelho de RMN de campo remoto, neste caso com campo radial com flanges e expansores é viável atingindo os objetivos propostos. Com esse aparelho foi possível a determinação remota do óleo em sementes, da umidade em plantas e até acompanhar a cinética da absorção de água por sementes.

As perspectivas do uso desse aparelho poderão ser substancialmente ampliada com o desenvolvimento de uma eletrônica dedicada que poderá permitir o seu uso em campo e ser usado para monitorar “in loco” por exemplo as variações de umidade em plantas sujeitas as condições ambientais adversos com o *stress* hídrico.

REFERÊNCIAS

- [1]BURNETT L.J.; JACKSON J.A., Remote (Inside-Out NMR II. Sensitivity of NMR Detection for External Samples. *Journal of Magnetic Resonance* 41, 406-410 (1980)
- [2]CLARK W.G., McNEIL J.A., *Single Coil Series Resonant Circuit for Pulsed Nuclear Resonance*, *Rev. Sci. Instrum.*, 44(7) 844-851 (1973)
- [3]COLNAGO L.A. et al.- RELATÓRIO TÉCNICO, *Projeto: Espectrômetro de RMN para análises quantitativas – PADCTII – N° 717/91*, (1991)
- [4]COLNAGO L.A., SEIDL P.R., *A moderna espectroscopia de RMN*, *Rev. Quím. Industrial*, 648, 24-30 (1989)
- [5]COLNAGO L.A., TORRE NETO, A, VILLAR J.D.F., SEIDL P.R., *Espectrômetro de RMN para ensino, Auremn, III*, 315-320 (1991)
- [6]COOPER R.K.; JACKSON J.A., Remote (Inside-Out) NMR.I. Remote Production of a Region of Homogeneous Magnetic Field. *Journal of Magnetic Resonance* 41, 400-405 (1980)
- [7]FUKUSHIMA E., ROEDER S.B.W., *Experimental Pulse NMR – A Nuts and Bolts approach*, Addison-Wesley Publishing Company (1981)
- [8]GIL V.M.S., GERALDES C.F.G.C., *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicações*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian (1987)
- [9]HOULT D.I., RICHARDS R.E., *The Signal-to-Noise Ratio of the Nuclear Magnetic Resonance Experiment*, *J. of Magnetic Resonance* 24, 71-85 (1976)
- [10]JACKSON J.A.; BURNETT L.J.; HARMON J.F., Remote (Inside-Out) NMR III. Detection of Nuclear Magnetic Resonance in a Remotely Produced Region of

- Homogeneous Magnetic Field. *Journal of Magnetic Resonance* 41, 411-421 (1980)
- [11] RATH A.R., ROEDER S.B.W., FUKUSHIMA E., *Opposed coil magnet calculations for large sample and unilateral NMR*, *Rev Sci Instrum.* 56(3) 402-410 (1985)
- [12] ROLLWITZ W.L.; KING J.D.; MATZKANIN G.A.; PAETZOLD R.F., *Magnetic resonance: A versatile sensor for agriculture applications*, *Proceeding ASAE* 766-772 (1983)
- [13] SANTOS A., *Practical considerations for NMR in NDT applications*. *Nondestr. Test. Eval.* 11, 305-311 (1994)
- [14] SLICHTER C.P., *Principles of Magnetic Resonance*, USA, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980
- [15] TECMAG INC., *Manual Técnico - NMR Kit - II – Multi-nuclei Observe Unit* (1995)
- [16] VASIL'LEV P.A.; SAIKIN K.S., *Permanent magnet made from NdFeB alloy for NMR spectrometer*. *Instruments and Experimental Techniques.* 36, 480-482 (1993)
- [17] ZIJLSTRA H., *Nd-Fe permanent magnets: Their present and future applications*, England, Elsevier Appl. Science Publishers (1985)
- [18] ZUCCHI M.R., *Implementação da Técnica de Espectroscopia in Vivo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício – Tese de Mestrado* (1997) – IFSC-USP
- [19] ERIEZ Ltda, *São Paulo – São Paulo - Brasil*
- [20] GIL EQUIPAMENTOS, *Ribeirão Preto – São Paulo – Brasil*
- [21] *Catálogo de Ímãs Permanentes de Terras Raras – Eriez Ltda*
- [22] PYKETT I.L., *NMR Imaging in Medicine* *Scientific American* 245(5) 54-64 (1982)
- [23] PANEPUCCI H., DONOSO J.P., TANNÚS A., BECKMAN N., BONAGAMBA T., *Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear “Novas Imagens do Corpo”* *Ciência Hoje* 4(20) 46-56 (1985)